

0-795180

На правах рукописи

ЦЫГАНОВА МАРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО
КАУЧУКА ФОСФОЛИПИДАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Рахматулина Алевтина Петровна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Морозов Юрий Львович,
ООО «Научно-исследовательский
институт эластомерных материалов и изделий»,
советник генерального директора по научным
вопросам

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000801498

доктор технических наук, профессор
Хакимуллин Юрий Нуриевич,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический универси-
тет», профессор кафедры химии и технологии
переработки эластомеров

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Вятский
государственный университет», г. Киров

Защита состоится «30» мая 2012 г. в 10 часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный ис-
следовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань,
ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический уни-
верситет».

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направить по адресу: 420015,
Казань, ул. К. Маркса, 68, КНИТУ, диссертационный совет Д 212.080.01

Автореферат разослан «28» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета *Черезова* Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Модификация каучуков и резиновых смесей позволяет создавать композиционные материалы, обладающие высокой стабильностью к действию тепла, света, хорошими упруго-гистерезисными свойствами и достаточным уровнем когезионной прочности. Синтетические изопреновые каучуки (СКИ) являются базовыми каучуками в шинной промышленности и единственными представителями синтетических каучуков, приближающимися по структуре и свойствам к натуральному полиизопрену. Отставание свойств СКИ от качественных характеристик натурального каучука (НК), прежде всего, когезионной прочности, обусловленной совершенством его структуры и наличием некаучуковых компонентов (полипептидов и фосфолипидов), является весомой причиной поиска новых путей модификации синтетического полиизопрена.

Исходя из выше сказанного, можно утверждать, что повышение свойств СКИ и изделий на его основе путем направленной модификации его макромолекул, является обоснованной и актуальной задачей. Разработанные ранее модифицированные полиизопрены (СКИ-3-01, СКИ-3-05, СКИ-3-08, СКИ-ЗБЛК, СКИ-КМ) не нашли широкого практического применения вследствие ухудшения свойств при хранении каучуков, сложности оформления технологического процесса модификации, токсичности используемых модификаторов и других факторов.

В связи с ухудшением экологической ситуации к изделиям на основе каучуков, в частности – шинам, предъявляются высокие требования. Этим объясняется заинтересованность крупных шинных компаний мира, таких как «Nokian Tyres», «Michelin», «Kumho» в использовании новых природных соединений для модификации каучуков и резин, отвечающих современным требованиям экологичности и безопасности.

Особый интерес представляет поиск аналогов некаучуковых компонентов НК и их иммобилизация на макромолекулы каучуков. Работы в этом направлении проводились под руководством А.Г. Ликумовича, Е.Э. Потапова, В.В. Моисеева, А.П. Боброва.

Перспективными модификаторами могут являться фосфолипиды, входящие в состав фосфолипидного концентрата (ФЛК), образующегося в результате физической рафинации растительных масел и не имеющего рентабельного сбыта. В России при производстве растительных масел около 3 млн.т/год образуется 30 тыс.т/год ФЛК, которому необходимо найти квалифицированное применение.

Кроме того, исследования по модификации синтетического полиизопрена фосфолипидами отвечают приоритетным направлениям по ресурсосбережению и охране окружающей среды.

Цель работы. Повышение когезионной прочности резиновых смесей, упруго-гистерезисных свойств и сопротивления раздиру вулканизатов на основе СКИ-3 путем модификации его макромолекул реакционноспособными возобновляемыми природными соединениями – фосфолипидами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать природу фосфолипидов, содержащихся в фосфолипидном концентрате, и жирнокислотный состав фосфолипидного концентрата;

- оценить совместимость изопренового каучука СКИ-3 с фосфолипидами;
- определить влияние модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом в массе на свойства резиновых смесей и вулканизатов путем смешения ингредиентов непосредственно в резиносмесителе; установить количество фосфолипидного концентрата, обеспечивающего оптимум когезионной прочности резиновых смесей, упруго-гистерезисных свойств и сопротивления раздиру вулканизатов;
- осуществить модификацию СКИ-3 фосфолипидным концентратом в растворе;
- провести опытно-промышленную апробацию ФЛК в качестве модификаторов СКИ-3 при модификации в массе.

Диссертационная работа частично выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.0383 и ГК № 16.740.11.0475; работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий (Программа У.М.Н.И.К.) (2008 г.); признана победителем конкурса «50 Лучших инновационных идей для РТ» (2008, 2009 гг.).

Научная новизна. Впервые осуществлена химическая модификация синтетического изопренового каучука СКИ-3 фосфолипидами в растворе и в массе. Показано, что модификация СКИ-3 фосфолипидами способствует снижению вязкости по Муни каучуков, повышению степени диспергирования технического углерода в резиновых смесях, что приводит к получению более однородных резин. Впервые определены коэффициенты диффузии низкомолекулярных ингредиентов резиновых смесей в фосфолипидном концентрате, свидетельствующие об их более высокой растворимости в модификаторе, чем в полиизопрене.

Впервые определены параметры растворимости СКИ и фосфолипида (моноаминофосфатида) с использованием компьютерной программы HSPStudio, которые подтвердили рассчитанные значения этих параметров по методу Хансена. Показано, что СКИ хорошо совместим с моноаминофосфатидом.

Практическая значимость. Проведена оптимизация условий модификации СКИ-3 фосфолипидами в растворе и в массе. Установлено оптимальное количество фосфолипидного концентрата при модификации СКИ-3 в растворе (3÷5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) и в массе (3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука), приводящее к повышению когезионной прочности резиновых смесей и сопротивления раздиру вулканизатов. Показано снижение гистерезисных потерь вулканизатов на основе СКИ-3, модифицированного фосфолипидами в растворе. В ОАО «Нижекамский» и ОАО «ЧПО им. Чапаева» проведены испытания ФЛК в составе резин на основе СКИ-3. Получены положительные заключения.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2007); XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008); XIII Международной конференции молодых ученых, студентов, аспирантов и школьников «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские

чения» (Казань, 2009); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва, 2009); I Международной конференции РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2009); XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» с элементами научной школы для молодежи «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Иваново, 2010); II Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Каучук и резина - 2010» (Москва, 2010); Научных сессиях КГТУ (Казань, 2008 - 2011); Первом кластере конференции ChemWasteChem: «Химия и полная переработка биомассы леса», «Физико-химические методы изучения состава отходов химической переработки древесины и растительного сырья» (Санкт-Петербург, 2010), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Advances in Polymer Science and Technology 2 (Линц, Австрия, 2011).

Личный вклад автора заключается в получении результатов, изложенных в диссертации, участии в постановке задач, обработке и анализе полученных данных, обсуждении, написании и оформлении публикаций.

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 161 наименования, приложений, изложена на 146 стр., включающих 32 таблицы, 47 рисунков.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.т.н. профессору Лиакумовичу А.Г. за помощь в постановке работы и обсуждении полученных результатов; д.т.н., проф. Потапову Е.Э. и сотрудникам кафедры физики, химии и технологии переработки полимеров Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова за помощь в проведении экспериментов и интерпретации результатов по исследованию упруго-гистерезисных свойств резиновых смесей и их вулканизатов и коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в фосфолипидном концентрате.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись: фосфолипидный концентрат (ФЛК) – побочный продукт масложировых производств, ФЛК производства ОАО «Казанский жировой комбинат» имеет следующий состав (в % мас.): фосфолипиды (60), смесь подсолнечного и соевого масел (39,2), влага и летучие (0,8); синтетический цис-изопреновый каучук СКИ-3 производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (ГОСТ 14925-79).

Использованные методы анализа: ЯМР¹H-спектроскопия, ЯМР³¹P-спектроскопия, ИК-спектроскопия, газовая хроматография (ГХ), кольцевой метод Дю-Нуи, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА), метод определения коэффициентов диффузии низкомо-

лекулярных веществ (НМВ); а также ГОСТированные физико-механические методы испытаний резиновых смесей и вулканизатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные предпосылки процесса модификации изопренового каучука фосфолипидами

Фосфолипидный концентрат в зависимости от перерабатываемого сырья может содержать различные по составу фосфолипиды и триглицериды высших жирных кислот.

Элементный анализ ФЛК (% мас.): *C* (29,49); *H* (59,99); *N* (0,15); *S* (0,02); *O* (10,01); *P* (0,34) показал, что мольное отношение фосфора к азоту равно 1:1. Таким образом, исследуемый образец ФЛК можно отнести к моноаминофосфатидам: лецитину и кефалину, в молекулах которых характеристическими группами являются холин и этаноламин, соответственно (рис. 1-2).

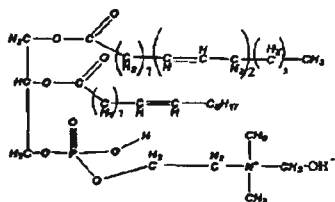


Рисунок 1 - Молекула моноаминофосфатида (лецитин), содержащая жирнокислотные остатки олеиновой и линолевой кислот

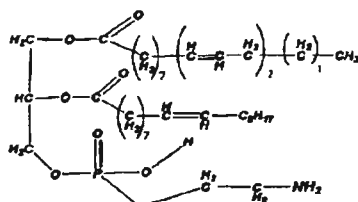


Рисунок 2 - Молекула моноаминофосфатида (кефалин), содержащая жирнокислотные остатки олеиновой и линолевой кислот

Для определения жирнокислотного состава был проведен гидролиз ФЛК метанольным раствором гидроксида калия с последующим анализом образовавшихся продуктов методом ГХ. Согласно полученным данным в состав фосфолипидного концентрата входят, преимущественно, ненасыщенные жирные кислоты – олеиновая и линолевая – и их эфиры (табл. 1):

Таблица 1 – Хроматографический состав фосфолипидного концентрата

№ п/п	Компоненты	Содержание, % мас.
1	Метилловый эфир пальмитиновой кислоты	2,61
2	Пальмитиновая кислота	2,62
3	Метилловый эфир линолевой кислоты	7,98
4	Метилловый эфир олеиновой кислоты (<i>цис</i> -)	32,86
5	Метилловый эфир олеиновой кислоты (<i>транс</i> -)	2,58
6	Линолевая кислота	7,48
7	Олеиновая кислота (<i>цис</i> -)	42,12
8	Олеиновая кислота (<i>транс</i> -)	1,15
9	Метилловый эфир пальмитолеиновой кислоты	0,60

По полосам колебаний в ИК-спектре ФЛК установлено, что он содержит гидроксильные и аминные группы ($3200-3450\text{ см}^{-1}$), аммонийные ($1530-1570\text{ см}^{-1}$), карбонильные группы ($1711, 1744\text{ см}^{-1}$) и двойные связи ($1654, 3009\text{ см}^{-1}$). Методом ЯМР³¹P анализа выявлено наличие фосфора (сигнал изотопа ³¹P зарегистрирован в области 0,58 ppm).

Таким образом, в совокупности полученных результатов фосфолипиды, входящие в состав ФЛК до 60 %, можно отнести к моноаминофосфатидам (лецитину и кефалину), которые по составу и структуре близки к фосфолипидам, содержащимся в НК.

Изучение модельной реакции взаимодействия фосфолипидного концентрата с гексеном-1

Моделирование процесса модификации изопренового каучука СКИ-3 фосфолипидным концентратом было осуществлено на модельной реакции ФЛК с гексеном-1, который с определенными допущениями моделирует структурное звено макромолекулярной цепи полиизопрена.

Из представленной зависимости (рис.3) видно, что в системе «гексен-1-ФЛК» происходит уменьшение И.Ч. в отличие от индивидуальных компонентов, что свидетельствует о протекании химической реакции. Полученные данные позволяют предположить, что фосфолипиды могут вступать в химическое взаимодействие с синтетическим полиизопреном.

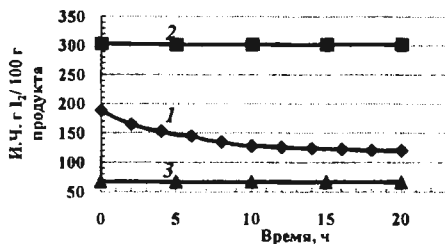


Рисунок 3— Зависимость изменения йодного числа (И.Ч.) от времени взаимодействия ($t=90^{\circ}\text{C}$, $P=0,2\text{ МПа}$) в:

- 1 - системе «гексен-1-ФЛК» = 1:1 (мас.);
- 2 - гексен-1;
- 3 - ФЛК

Поскольку в ФЛК кроме фосфолипидов содержится около 40 % смеси растительных масел, то необходимо было рассмотреть возможность протекания реакции гексена-1 с триглицеридами жирных кислот. Реакцию проводили в аналогичных условиях ($P=0,2\text{ МПа}$, $t=90^{\circ}\text{C}$). В исследуемой системе не обнаружено изменений в ИК-спектрах и в значениях йодного числа, что свидетельствует об отсутствии протекания химических реакций.

Таким образом, по полученным экспериментальным данным, можно сделать вывод, что фосфолипиды, входящие в состав ФЛК, вступают в химическую реакцию с гексеном-1, тогда как триглицериды жирных кислот (подсолнечное масло), не взаимодействуют с α -олефином в аналогичных условиях.

Оценка совместимости синтетического полиизопрена с фосфолипидами

При выборе модификаторов руководствуются важным критерием их совместимости с каучуком. Для оценки совместимости полиизопрена с фосфолипидами (на примере моноаминофосфатида) были найдены их параметры растворимости δ_k и δ_ϕ , соответственно, путем теоретического расчета (по методу Хансена), а также с использованием компьютерной программы HSP Studio. Условия смешения фосфолипида с СКИ наиболее благоприятны, если энтальпия смешения стремится к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов, характеризующих параметр совместимости β , что хорошо согласуется с полученными данными (табл. 2).

Таблица 2 – Значения параметров растворимости и совместимости для синтетического полиизопрена и моноаминофосфатидов

Параметры растворимости*, $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	по методу Хансена		HSP Studio**
	δ_k	δ_ϕ	δ_ϕ
δ_d	17,11	16,52	16,10
δ_p	2,10	1,37	4,10
δ_h	4,52	4,86	4,20
δ^*	17,82	17,27	17,14
Параметр совместимости $\beta = (\delta_\phi - \delta_k)^2, \text{МДж/м}^3$	0,30		0,46

*Параметр растворимости Хансена δ учитывает дисперсионные (δ_d), полярные (δ_p) и водородные (δ_h) взаимодействия в молекулах.

**Автор выражает благодарность д-ру Ч. Хансену (Дания) за консультацию при расчетах параметров растворимости фосфолипидов и д-ру философии, ведущему разработчику программного обеспечения HSPiP Х. Ямамото (Япония) за возможность применения этой программы.

Если диспергаторы, пластификаторы имеют сродство к полимеру, то они самопроизвольно проникают в полимер, т.е. происходит процесс набухания. Экспериментально выявлено, что с увеличением температуры наблюдается более интенсивное набухание полиизопрена в ФЛК (рис. 4). Наблюдаемый эффект подтверждает расчетные данные (табл. 2) и свидетельствует о хорошей совместимости фосфолипидов с СКИ.

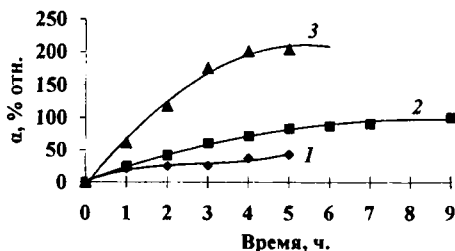


Рисунок 4 – Изменение степени набухания (α) СКИ-3 в ФЛК во времени при температурах (°C):

- 1 – 50;
- 2 – 80;
- 3 – 100

Таким образом, установлено, что параметры растворимости исследуемых соединений близки по своим значениям, поэтому предпосылки для проведения модификации СКИ фосфолипидами, являются обоснованными.

Модификация изопренового каучука СКИ-3 фосфолипидами в массе

Для первичной оценки влияния ФЛК на свойства резиновых смесей (РС) и вулканизаторов на основе полиизопрена были исследованы модельные РС*. Приготовление РС осуществляли в резиносмесителе в две стадии. Модификатор вводили в количестве 0,5÷10 мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3 на стадии смешения двумя способами: 1) совместно с СКИ-3; 2) совместно с техническим углеродом (ТУ). Изменение способа ввода модификатора, в отличие от его дозировки (табл. 3), не отразилось на физико-механических показателях РС и вулканизаторов.

Таблица 3 – Физико-механические свойства РС и вулканизаторов

Наименование показателя	Количество ФЛК, мас.ч.					
	-	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Свойства резиновых смесей						
Пластичность, усл. ед.	0,31	0,31	0,33	0,32	0,31	0,31
Эластическое восстановление, мм	1,3	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2
Вулканизационные характеристики						
Крутящий момент, дН·м						
минимальный	34,0	34,0	32,5	28,5	25,0	-
максимальный	59,0	58,0	57,5	55,0	40,1	-
Оптимальное время вулканизации, мин.	16,0	16,0	15,5	15,0	15,0	-
Свойства вулканизаторов (151 °С)						
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	7,0	6,7	10,2	6,3	6,1	5,8
Условная прочность при растяжении, МПа	19,0	17,9	20,0	15,3	15,2	14,9
Относительное удлинение при разрыве, %	510	520	500	540	540	570
Твердость по Шору А, усл. ед.	46	50	53	44	42	40
Эластичность по отскоку, %	37	39	40	38	39	42

*Модельные РС (мас.ч.) – каучук СКИ-3 (100,0), оксид цинка (5,0), диафен ФП (0,6), стеарин технический (1,0), технический углерод ПМ-234 (50), сера (1,0), дифенилгуанидин (3,0), албтакс (0,6).

Анализ данных табл. 3 позволил установить, что оптимальные пластико-эластические свойства РС (увеличение пластичности, снижение эластического восстановления) и лучшие прочностные показатели вулканизаторов достигаются в образцах, содержащих 3 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. СКИ-3. Поэтому дальнейшие исследования на промышленных рецептурах протекторных резин (табл. 4) проводили с использованием 3 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучуков.

Таблица 4 – Рецептура для протектора грузовых шин

Наименование компонентов	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
	Содержание ингредиентов, мас.ч.			
1	2	3	4	5
Изопреновый каучук СКИ-3	-	50,0	50,0	-
Модифицированный каучук СКИ-3 (1÷7 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука, толуол, 4,5 часа, 90 °С)	-	-	-	50,0

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5
Натуральный каучук	50,0	-	-	-
Дивинильный каучук СКД	30,0	30,0	30,0	30,0
Бутадиен- α -метилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15	20,0	20,0	20,0	20,0
Фосфолипидный концентрат	-	-	3	-
Канифоль сосновая	1,0	1,0	1,0	1,0
Нефтяное масло ПН-6	-	5	-	-
Защитный воск	2,0	2,0	2,0	2,0
Диакен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0
Ацетонанил Р	2,0	2,0	2,0	2,0
Сера техническая	1,8	1,8	1,8	1,8
Сульфенамид Ц	1,5	1,5	1,5	1,5
Сангогарт РVI	0,2	0,2	0,2	0,2
Оксид цинка	4,0	4,0	4,0	4,0
Стеарин технический	2,0	2,0	2,0	2,0
Технический углерод П-245	55,0	55,0	55,0	55,0

Результаты физико-механических испытаний сведены в табл. 5.

Таблица 5 – Физико-механические свойства РС и их вулканизатов

Наименование показателя	Номер рецептуры		
	1	2	3
Когезионная прочность, МПа	0,41	0,21	0,27
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	11,6	10,8	9,4
Условная прочность при растяжении, МПа	25,3	22,5	23,8
Относительное удлинение при разрыве, %	500	420	450
Относительное остаточное удлинение, %	4	9	4
Сопротивление раздиру, кН/м	68	53	61
Твердость по Шору А, усл. ед.	45	43	47
Эластичность по отскоку, %	39	42	38
Коэффициент термостойкости (после старения при 75°С×72ч), по условной прочности	0,74	0,63	0,73

Важным критерием эффективности процесса модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом является когезионная прочность РС. Было установлено, что в результате модификации каучука ФЛК получают более когезионнопрочные смеси (№3, табл. 5) по сравнению с контрольной РС (№2, табл. 5). В целом, физико-механические свойства вулканизатов сохранились на высоком уровне. Например, по сопротивлению раздиру резины, содержащие модифицированный каучук (№3, табл. 5), приблизились к резинам на основе НК (№1, табл. 5) на 12 % относительно вулканизатов на основе СКИ-3, содержащих ПН-6 (№2, табл. 2). Кроме того, модификатор проявляет стабилизирующее действие в условиях теплового старения, что вполне согласуется с литературными данными, описывающими фосфолипиды как природные антиоксиданты.

Для изучения вязкоупругих свойств вулканизатов образцы подвергли периодической синусоидальной сдвиговой деформации ω при постоянной частоте $\nu = 1$ Гц и $t = 70^\circ\text{C}$ (рис. 5, а и б).

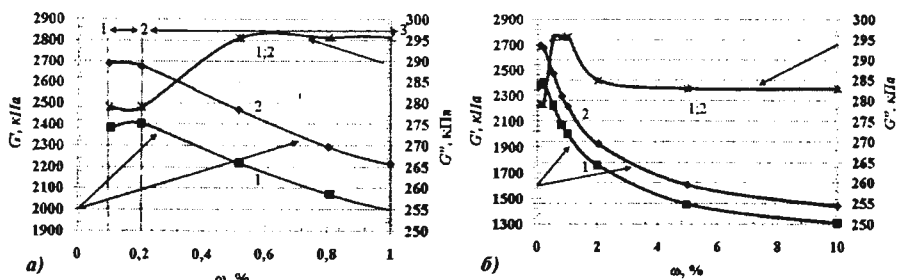


Рисунок 5 – Зависимость модуля накопления G' вулканизатов от амплитуды деформации сдвига ω при постоянных условиях ($t = 70^\circ\text{C}$, нагрузка $\nu = 1$ Гц) на основе: 1 - модифицированного СКИ-3; 2 - немодифицированного СКИ-3

Комплексный модуль упругости (G^*) может быть представлен как сумма модуля накопления (G') и модуля потерь (G''). Кривая G' для опытного вулканизата на рис. 5 (кривая 1) расположена ниже кривой G' для контрольного образца (рис. 5, кривая 2), что, возможно, может служить результатом более равномерного распределения наполнителя в матрице каучука. Согласно литературным данным, изменение G' в интервале ω от 0,1 до 0,5 имеет большое значение, так как в этой области изучают протектор шин, а шины испытывают деформацию $\sim 1 \div 10$ %.

Динамический модуль накопления G' изменяется следующим образом: при очень низкой амплитуде деформации сдвига (0,1 – 0,2) G' является величиной постоянной (рис. 5, а, участок I-II). Последующее увеличение ω (рис. 5, а, б, участок II-III) привело к падению значений G' , при этом преимущество сохранилось за вулканизатами, в состав которых входит ФЛК.

Такой характер изменения G' соотносится с ходом кривой модуля потерь, которая проходит через максимум G'' (рис. 5, а, б), что соответствует деструкции и рекомбинации теуглеродной структуры в области, когда значительное ее разрушение сопровождается быстрым восстановлением.

Увеличение ω до 10 % аналогичным образом привело к понижению величины G' (рис. 5, б). Такое изменение модуля накопления и есть проявление эффекта Пейна. Считается, что этот эффект является механическим следствием деструкции сетки наполнителя под действием амплитуды деформации сдвига. Таким образом, ФЛК способствует снижению G' , благодаря чему степень диспергирования ТУ должна повыситься.

В качестве диспергаторов применяют поверхностно-активные вещества, одним из необходимых свойств которых является их способность снижать поверхностное натяжение. Кольцевым методом Дю-Нуи при 40°C определено поверхностное натяжение используемого ФЛК, которое оказалось равным 48 мН/м, что согла-

суется с литературными данными. Таким образом, можно предположить, что ФЛК может являться хорошим диспергатором ТУ в резиновых смесях.

При исследовании эластомерных композиций под микроскопом МБИ-6 конечное распределение наполнителя в контрольных вулканизатах составило 88 % (рис. 6, б), а в вулканизатах с ФЛК – 96 % (рис. 6, а), что удовлетворяет необходимым требованиям к качеству изготовления РС (95 %).

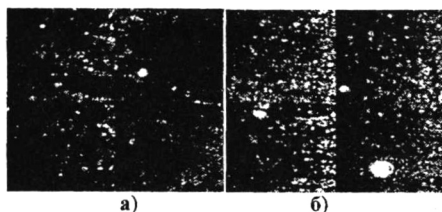


Рисунок 6 – Микрофотографии срезов вулканизатов, полученные при 360-кратном увеличении в проходящем свете (белые включения – агломераты технического углерода) на основе: а) модифицированного СКИ-3; б) исходного СКИ-3

Известно, что наилучшее диспергирование ингредиентов РС способствует снижению гистерезисных потерь, поэтому возможно ожидать уменьшение этого показателя у резин, содержащих ФЛК. При исследовании сцепления шин с мокрой дорогой, оцениваемого по $tg\delta$ при 0 °С, установлено, что вулканизаты на основе модифицированного СКИ-3 имеют лучшее сцепление. В данном случае, чем выше $tg\delta$, тем выше сцепление, так как при низкой эластичности возрастает вязкостная составляющая модуля потерь и, соответственно, коэффициент трения резины.

Для изучения потерь на качение оценивали тангенс угла гистерезисных потерь ($tg\delta$) при температуре 60 °С. Как показали результаты экспериментов значения $tg\delta$ при 60 °С для контрольного и опытного образцов практически равны (табл. 6), что свидетельствует об одинаковом характере работы шин при этой температуре.

Таблица 6 – Гистерезисные характеристики вулканизатов

$tg\delta$	Вулканизаты на основе СКИ-3	
	модифицированного 3 мас.ч. ФЛК	исходного
$tg\delta$ ($\nu=1$ Гц, 0 °С)	0,175	0,170
$tg\delta$ ($\omega=1$ %, 60 °С)	0,164	0,162
$tg\delta$ ($\nu=1$ Гц, - 20 °С)	0,181	0,173

Таким образом, ФЛК можно рекомендовать для использования в рецептурах резиновых смесей для изготовления протектора шин, работающих в весенний, летний и осенний сезоны.

Безусловно, обнаруженные эффекты являются результатом многих взаимовлияющих факторов. Важную роль в резиновых смесях играют процессы диффузии ингредиентов.

Процессы диффузии НМВ в ФЛК исследованы по методике, разработанной проф. Гришиным Б.С. для изучения параметров диффузии твердых веществ в полимерах. Результаты исследований представлены в табл. 7. Особенностью используемого модификатора является его способность частично растворять ингредиенты резиновых смесей (табл. 7).

Таблица 7 – Коэффициенты диффузии (D) низкомолекулярных веществ в ФЛК

Вещество	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$
Альтакс	0,135
Ацетонанил Р	2,79
Диафен ФП	2,83
Сульфенамид Ц	0,027
Сера	6,89

В литературе приведены коэффициенты диффузии НМВ в полибутадиене: $= 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $= 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии серы в НК составляет $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Повышение коэффициентов диффузии НМВ в фосфолипидном концентрате (~ на 2 порядка) по сравнению с коэффициентами диффузии этих соединений в каучуках указывает на их более высокую растворимость в модификаторе, что приводит к улучшению их транспортирования в фазу эластомера и получению более однородных резин.

Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами в растворе

В целях установления оптимальных параметров модификации СКИ-3 фосфолипидами в растворе процесс проводили при различных температурах ($50 \div 110^\circ\text{C}$) в среде толуола; оптимальное время реакции устанавливали по изменению содержания двойных связей в каучуке, характеризующихся И.Ч. (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что в СКИ-3 в процессе модификации происходит снижение И.Ч., причем с увеличением количества ФЛК содержание двойных связей уменьшается линейно (рис. 8). Нагревание в аналогичных условиях исходного СКИ-3 не привело к изменению И.Ч. (рис. 7; кривая 1).

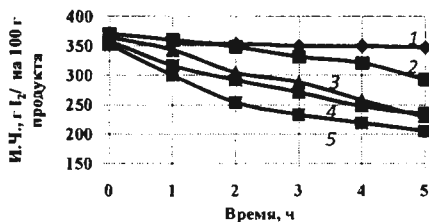


Рисунок 7 – Зависимость изменения йодного числа (И.Ч.) в процессе модификации СКИ-3 ФЛК (90°C , толуол) от количества модификатора (мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука): 1 – без модификатора; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7

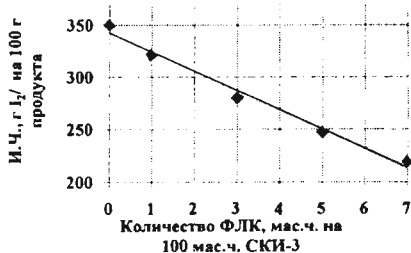


Рисунок 8 – Зависимость изменения йодного числа (И.Ч.) в процессе модификации СКИ-3 от количества ФЛК (90°C , толуол, 4,5 ч)

Полученные данные позволяют предположить, что взаимодействие фосфолипидов с СКИ происходит по кратным связям. Данные ЯМР¹Н-спектроскопии подтвердили уменьшение количества двойных связей в полиизопрене в процессе модификации (табл. 8).

Таблица 8 - Данные ЯМР¹H-спектроскопии исходного и модифицированного СКИ-3

Сигнал, м.д.	Интегральная интенсивность, %			
	СКИ-3 исходный	СКИ-3, модифицированный 3 мас.ч. ФЛК (90 °С; толуол)		
		60 мин.	120 мин.	270 мин.
5,1-5,4 (>C=CH-)	24,85	24,49	22,28	20,72
2-2,5 (-CH ₂ -)	75,14	75,50	77,72	79,28

Методом элементного анализа установлено, что содержание фосфора в модифицированном СКИ (3 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука) составляет 0,011 % мас., что практически совпадает с расчетным значением – 0,010 % мас.

Данные ИК-спектроскопии показали, что в спектре модифицированного полиизопрена зафиксированы полосы поглощения групп, характерных для ФЛК: гидроксильные и аминные (3200-3450 см⁻¹), карбонильные в карбоксильной и сложнэфирной группах (1711 см⁻¹ и 1744 см⁻¹, соответственно). Кроме того, отмечено появление новой полосы 1775 см⁻¹, соответствующей колебаниям карбонила в γ -лактонах, и снижение интенсивности пика, характерного для колебаний групп >C=C<, что свидетельствует о взаимодействии фосфолипидов с макромолекулами полиизопрена (рис. 9).

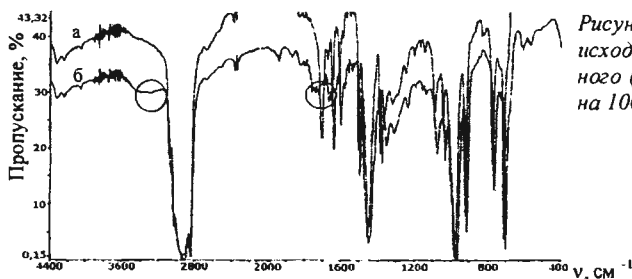


Рисунок 9 – ИК-спектры СКИ-3: исходного (а) и модифицированного (б) 3 мас.ч. фосфолипидами на 100 мас.ч. каучука

Экспериментально выявлено, что с увеличением введенного количества ФЛК повышаются средневязкостная молекулярная масса (\bar{M}_n) и плотность энергии когезии ($PЭК$) СКИ-3 (табл. 9), что является результатом химического взаимодействия СКИ с фосфолипидами в процессе модификации.

Таблица 9 – Плотность энергии когезии ($PЭК$) и средневязкостная молекулярная масса (\bar{M}_n) исходного и модифицированного СКИ-3

Количество ФЛК, мас.ч.	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$PЭК$, кДж/моль
0	51,6	282
3	54,8	292
5	63,9	298

Химические превращения каучуковой матрицы, протекающие под воздействием модификаторов, могут оказывать влияние на физико-механические свойства резин. РС были приготовлены по рецептуре, приведенной в табл. 4 (рецептура №4). Результаты физико-механических испытаний сведены в таблицу 10.

Таблица 10 – Физико-механические свойства резин на основе СКИ-3

Наименование показателя	Контроль		СКИ-3, модифицированный ФЛК в количестве, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука				
			Номер рецептуры				
	1	2	4				
Когезионная прочность, МПа	0,41	0,21	0,21	0,31	0,37	0,34	0,28
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	11,6	10,8	9,0	10,3	10,6	10,9	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	25,3	22,5	18,0	19,4	23,6	23,9	19,4
Относительное удлинение при разрыве, %	500	420	600	530	520	560	610
Относительное остаточное удлинение, %	4	9	7	5	5	6	7
Сопротивление раздиру, кН/м	68	53	57	68	73	73	64
Коэффициент термостойкости (после старения при 75 °С × 72 ч) по условной прочности	0,74	0,63	-	-	0,73	0,74	-

В целом опытные образцы характеризуются хорошими показателями физико-механических свойств: условная прочность при растяжении и сопротивление раздиру достигают максимальных значений при содержании в каучуке 3 и 5 мас.ч. ФЛК.

Тангенс угла механических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) исследовали в условиях постоянной деформации (рис. 10). Вулканизаты на основе модифицированных каучуков деформируются меньше при испытаниях в условиях постоянного напряжения, т.е. характеризуются меньшими тепловыми потерями, что и наблюдали для опытных вулканизатов, в состав которых входят фосфолипиды.

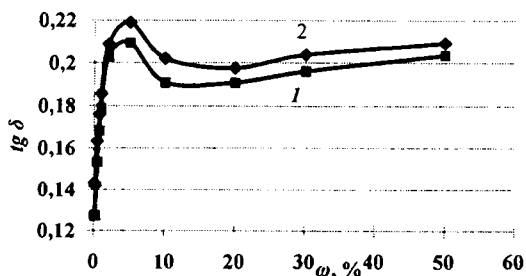


Рисунок 10 – Зависимость тангенса угла гистерезисных потерь $\operatorname{tg} \delta$ вулканизатов от приложенной амплитуды деформации при $T=100^\circ\text{C}$ и постоянной нагрузке 1 Гц на основе:
1. модифицированного СКИ-3;
2. немодифицированного СКИ-3

В совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что фосфолипиды являются не только модификаторами, но также выполняют роль диспергаторов и пластификаторов, о чем свидетельствует снижение вязкости по Муни каучуков (табл. 11) в процессе модификации независимо от способа введения фосфолипидов. При этом они не оказывают значительного влияния на изменение температуры стеклования (табл. 11), что было вполне ожидаемо. Вероятно, это можно объяснить прививкой фосфолипидов на макромолекулы каучука, поэтому они не проявляют свойств классических пластификаторов. В контексте данной работы можно ввести понятие «привитой пластификатор». Важно отметить, что при модификации СКИ-3 как в растворе, так и в массе из рецептур исключено высокоароматическое канцерогенное масло ПН-6, что вносит огромный вклад в защиту окружающей среды.

Таблица 11 – Вязкость по Муни (M) и температура стеклования ($T_{ст}$) каучука, модифицированного фосфолипидным концентратом различными способами

Образец СКИ-3	M , ед. Муни	$T_{ст}$, °C
После обработки в резиносмесителе (7 мин., $T = 60^\circ\text{C}$)	51	-62,6
Модифицированный в массе (3 мас. ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука, резиносмеситель, 7 мин., $T = 60^\circ\text{C}$)	46	-63,7
Переосажденный из раствора после термостатирования ($T = 90^\circ\text{C}$, 270 мин.)	65	-64,6
Модифицированный в растворе (3 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука, толуол, 90°C , 270 мин.)	45	-65,2

Опытно-промышленные испытания фосфолипидного концентрата

Результаты лабораторных исследований по модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом в массе подтверждены результатами опытно-промышленных испытаний в ОАО «Нижекамскшина» и ОАО «ЧПО им. Чалаева». В частности, РС для изготовления протектора, содержащие ФЛК, обладают лучшими пласто-эластическими свойствами (табл. 12). Также было показано, что используемые фосфолипиды обладают стабилизирующим действием, т.к. прочностные свойства после старения сохранились на высоком уровне (табл. 12). Кроме того, установлено, что динамическая выносливость при многократном растяжении вулканизатов, содержащих ФЛК в количестве 3 мас.ч., повысилась на 33 % по сравнению с контрольным образцом (табл. 12). В целом, свойства вулканизатов при введении ФЛК характеризуются высокими физико-механическими показателями.

Таблица 12 – Физико-механические свойства РС и вулканизатов на их основе для протектора 4НК395-067 легковых и легкогрузовых шин Р с дорожным рисунком

Показатели	Количество ФЛК, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука			
	0	3	5	
Свойства резиновых смесей				
Пластичность, усл. ед.	0,33	0,35	0,37	
Эластическое восстановление, мм	1,22	0,90	0,93	
Вязкость, ед. Муни	55,0	53,2	53,6	
Время начала подвулканизации при 130°С (скор- чинг), t _с , мин.	43,0	43,0	43,0	
Вулканизационные характеристики (MDR-2000; 155°С×25 мин.)				
Крутящий момент, дНм:				
	минимальный	2,33	2,24	2,28
	максимальный	15,38	14,62	13,96
Время достижения 90 % степени вулканизации, мин.	14,08	13,38	12,79	
Свойства вулканизатов (155°С×30 мин.)				
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	9,9	9,1	8,9	
Условная прочность при растяжении, МПа	20,7	19,9	18,5	
Относительное удлинение при разрыве, %	545	550	545	
Коэффициент теплостойкости (100°С) по условной прочности, МПа	0,41	0,44	0,45	
Коэффициент теплового старения (100°С×72ч) по условной прочности, МПа	0,82	0,85	0,90	
Твердость по Шору, усл. ед., 23°С/100°С	68,0/60,0	68,5/57,0	69,0/56,5	
Эластичность по отскоку, %, 23°С/100°С	20/35	20/35	19,5/36	
Истираемость по Шоппер-Шлобах, мм ³	62,0	61,6	62,7	
Динамическая выносливость при многократном растяжении (100 %), тыс. циклов	5,580	7,438	4,479	

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В совокупности методов элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР¹Р-спектроскопии установлено, что фосфолипидный концентрат содержит фосфолипиды – моноаминофосфатиды (лецитин и кефалин), которые по составу и структуре близки к фосфолипидам, содержащимся в натуральном каучуке. Показано, что в состав фосфолипидного концентрата входят, преимущественно, производные ненасыщенных жирных кислот – олеиновой и линолевой.

2. Проведена модификация СКИ-3 фосфолипидами в массе (70 °С, 7 мин.). Установлено оптимальное количество фосфолипидного концентрата (3 мас.ч на 100 мас.ч. каучука), способствующее снижению вязкости по Муни каучука, улучшению пласто-эластических свойств и увеличению когезионной прочности резиновых смесей на его основе и сопротивления раздиру вулканизатов. Показано, что ФЛК в рецептурах резин может заменить нефтяное масло ПН-6. Кроме того, рези-

ны на основе модифицированных каучуков обладают более высокой термостойкостью по сравнению с резинами на основе исходного СКИ-3.

3. Оценена совместимость синтетического полиизопрена с моноаминофосфатидами по методу Хансена и с использованием программы HSPStudio. Показано, что синтетический изопреновый каучук хорошо совместим с фосфатидилхолином. Выявлено, что в условиях модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом в массе повышается степень диспергирования технического углерода в резинах протекторного типа до 96 % по сравнению с 88 % в контрольных образцах.

4. Впервые установлено, что коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в фосфолипидном концентрате практически на 2 порядка выше по сравнению с коэффициентами диффузии этих соединений в каучуках, что приводит к улучшению их транспортирования в фазу эластомера и получению более однородных резин.

5. Определены оптимальные условия модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом в растворе (толуол, содержание ФЛК – 3-5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука; время модификации – 4,5 ч. при 90 °С). Установлено, что модифицированный полиизопрен характеризуется более низким содержанием двойных связей, появлением полос поглощения в ИК-спектрах, характерных для фосфолипидов, а также наличием атомов фосфора в макромолекуле каучука. Полученные результаты свидетельствуют об иммобилизации фосфолипидов на макромолекулы полиизопрена по двойным связям. Показано, что на основе модифицированного полиизопрена увеличивается когезионная прочность резиновых смесей и сопротивление раздиру вулканизатов, снижаются гистерезисные потери.

6. В ОАО «Нижнекамскшина» и ОАО «ЧПО им. Чапаева» проведены опытно-промышленные испытания фосфолипидного концентрата в составе резин на основе СКИ-3. Получены положительные заключения. Экономический эффект при использовании ФЛК в промышленности при модификации СКИ-3 в массе составит 1,7 млн./год для покрышек 10.00R20-КАМА3310 производительностью 257,5 тыс. шт./год.

Публикации в рецензируемых и научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Потапов Е.Э. Диспергирование технического углерода в резиновых смесях под влиянием фосфолипидного концентрата // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №4. С. 105-109.

2. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Потапов Е.Э., Степанова Г.С. Исследование состава фосфолипидного концентрата - модификатора полиизопрена // Фундаментальные исследования. 2011. №12. С. 187-193.

3. Цыганова, М.Е., Богачева Т.М., Цыганов Н.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г. Оценка совместимости синтетического полиизопрена с фосфолипидами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №18. С. 116-124.

Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций:

1. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П. Химическая модификация полиизопрена фосфолипидами / Сб. трудов региональной 42 научной студ. конф. «День науки- 2008», Чебоксары: ЧГУ. 2008. С. 182-184.
2. Цыганова М.Е., Сабирова А.Р., Рахматуллина А.П., Хусайнов А.Д. Фосфолипиды – модификаторы изопренового каучука / Тез. докл. VI Открытой Украинской конф. молодых ученых по высокомоп. соед. «ВМС-2008»: Киев. 2008. С. 171.
3. Цыганова М.Е. Модификация фосфолипидами – как способ улучшения свойств изопреновых каучуков и резин на его основе / Тез. докл. XVI Межд. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». М. 2009. URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2009/28_3.pdf (дата обращения: 1.05.2009).
4. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г. Об использовании попутного продукта масложировых производств для модификации полиизопрена / Тез. докл. I Межд. конф. РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. С. 181-183.
5. Хузина И.А., Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Степанова Г.С. Модификация синтетического полиизопрена фосфорсодержащими соединениями растительного происхождения / Тез. докл. XIII Межд. конф. молодых ученых, студ. и аспирантов «Синтез, исследование, модификация и переработка высокомоп. соед. - V Кирпичниковские чтения». Казань. 2009. С. 217.
6. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г. Модифицированные фосфолипидами синтетические изопреновые каучуки для шинных резин / Тез. докл. II Всерос. научно-техн. конф. «Каучук и резина – 2010». М. 2010. С. 176.
7. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Потапов Е.Э. Получение когезионнопрочного синтетического каучука СКИ-3 с использованием модификатора – фосфолипидов / Тез. докл. XIII Межд. научно-техн. конф. «Научные химические технологии-2010». Иваново-Суздаль. 2010. С. 366.
8. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Потапов Е.Э. Исследование состава и структуры фосфолипидного концентрата – модификатора синтетических каучуков / Тез. докл. Первого кластера конф. ChemWasteChem: «Химия и полная переработка биомассы леса». С.-Петербург. 2010. С. 218.
9. Цыганова М.Е. Рахматуллина А.П., Потапов Е.Э. Упруго-гистерезисные свойства шин на основе модифицированного СКИ-3 / Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. С. 654.
10. Rakhmatullina A.P., Tsyganova M.E., Liakumovich A.G. Modification of synthetic isoprene rubber by phospholipids / Intern. Conf. «Advances in Polymer Science and Technology 2». Johannes Kepler University Linz (Austria). 2011. P. 25.

Соискатель



Цыганова М.Е.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 2А, оф.022
Тел: 295-30-36, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 24.04.2012 г. Печ.л.1,1
Заказ № К-7150. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*